

UEBER ABSORPTIONSFARBEN ZWEITER ORDNUNG

Verkürzte Fassung der

INAUGURALDISSERTATION

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde

vorgelegt der

Philosophisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Basel

von

N. MAHIR ERTAMAN

aus Istanbul

1952

Cituri Biraderler Basımevi

Istanbul — 1952

UEBER ABSORPTIONSFARBEN ZWEITER ORDNUNG

Verkürzte Fassung der

INAUGURALDISSERTATION

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde

vorgelegt der

Philosophisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Universität Basel

von

N. MAHIR ERTAMAN

aus Istanbul





Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548208_0063

Genehmigt von der Philosophisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät auf Antrag der Herren Professoren Dr. R. WIZINGER und Dr. H. KUHN.

Basel, den 1. Juli 1952.

Prof. Dr. W. KUHN
Dekan

Herrn N. Mahir Ertaman wurde von der Philosophisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Basel erlaubt, diese verkürzte Fassung seiner am 1. Juli 1952 genehmigten Inauguraldisser-
tation drucken zu lassen. Die vollinhaltliche Arbeit mit dem Titel:

ÜBER ABSORPTIONSFARBEN ZWEITER ORDNUNG

kann eingesehen oder entliehen werden:

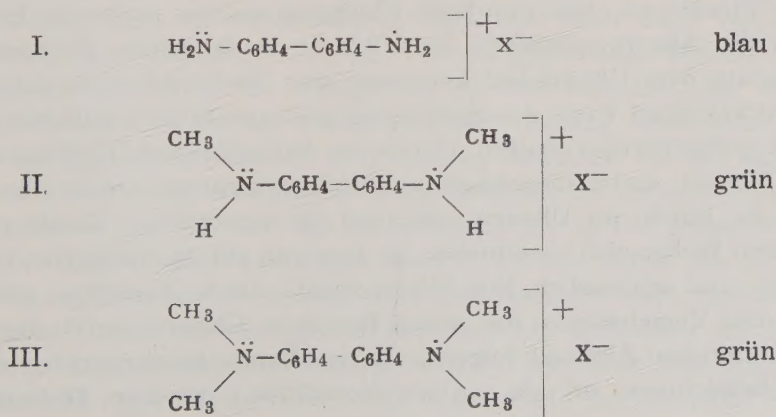
1. im Institut für Farbenchemie der Universität Basel;
2. in der Universitätsbibliothek Basel;
3. in der Schweizerischen Landesbibliothek in Bern.

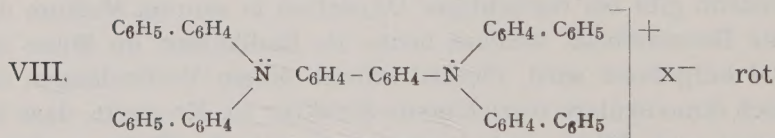
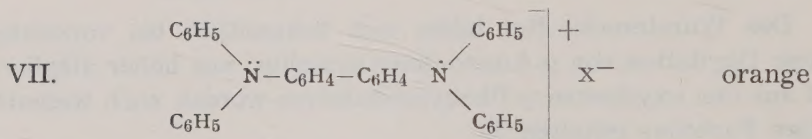
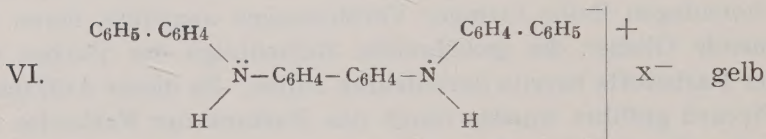
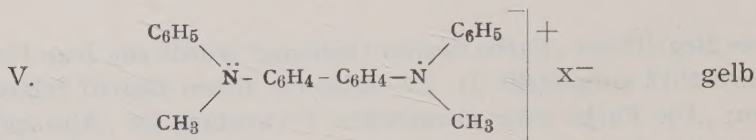
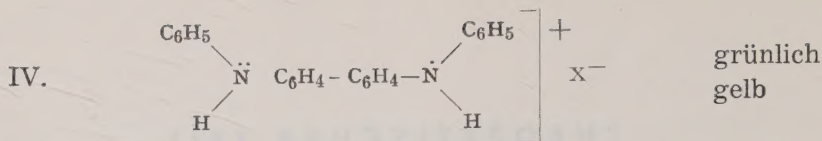
THEORETISCHER TEIL

Der Begriff der „Farbe zweiter Ordnung“ wurde von Jean Piccard im Jahre 1913 aufgestellt. 1) Er definierte diesen Begriff folgendermassen: „Die Farbe einer chemischen Verbindung ist „Absorptionsfarbe zweiter Ordnung“ zu nennen, wenn die betreffende Verbindung einer homologen Reihe farbiger Verbindungen angehört, deren vorhergehende Glieder die gewöhnliche Reihenfolge der Farben chemischer Farbstoffe bereits durchlaufen haben.“ Zu dieser Auffassung war Piccard geführt worden durch das Studium der Farbsalze vom Typus des Wursterschen Rots und des Benzidinblau.

Das Wurstersche Rot bildet sich bekanntlich bei vorsichtiger saurer Oxydation von p-Amino-dimethylanilin; aus höher alkylierten und aus den oxydierten p-Phenylendiaminen werden noch wesentlich tiefere Farbtöne erhalten. 2)

Benzidin gibt bei vorsichtiger Oxydation in saurem Medium das bekannte Benzidinblau, welches heute als Radikalsalz im Sinne der Formel I aufgefasst wird. Piccard schrieb diesen Verbindungen damals noch dimolekulare merichinoide Struktur zu. Er zeigte, dass bei Einführung von Alkyl- und Arylgruppen sich die Farbe zunächst nach grün vertieft (II, III), um dann über grünlich gelb nach orange überzugehen (IV, V, VI, VII) und schliesslich im Tetrabiphenylbenzidiniumsalz (VIII) rot zu erreichen. 3)

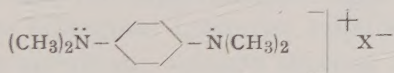




Im grünen Tetramethylbenzidiniumsalz erreicht die Absorptionsbande das rote Ende des sichtbaren Spektrums. Da Ersatz von Alkylresten durch Arylreste in einer Aminogruppe die Farbe stets vertieft, nahm Piccard an, dass nun beim Übergang zu den arylierten Benzidinen die Absorptionsbande im Ultrarot verschwinde, gleichzeitig würde aus dem Ultraviolett kommend eine zweite Absorptionsbande am kurzwelligen Ende des Spektrums auftauchen und zunächst wie üblich gelbgrün hervorrufen. Durch den bathochromen Einfluss weiterer Phenyl- und insbesondere von Biphenylgruppen würde nun sowohl die Bande im Ultrarot als auch die kurzwellige Bande nach längeren Wellen sich verschieben, so dass nun auf das Gelbgrün, Gelb, Orange und schliesslich Rot folgen würde. Diese Farbtöne, welche nach dem Verschwinden der ersten Bande im Ultrarot durch die mit Spektralbreiten-Abstand folgende zweite Bande hervorgerufen werden, bezeichnete er als „Absorptionsfarben zweiter Ordnung“.

J. Piccard standen damals die erforderlichen apparativen Hilfsmittel zum Nachweis der Banden im Ultrarot nicht zur Verfügung. In einer späteren Mitteilung erwähnt er lediglich kurz, dass er bei einigen der in Frage kommenden Substanzen Absorption im Gebiet zwischen 0,8—1 μ festgestellt habe. 4) Nähere Angaben sind seither jedoch nicht mehr erfolgt.

Es wurden deshalb die wichtigsten Glieder der von Piccard angeführten Reihe dargestellt, um ihre Ultrarotabsorption zu prüfen. Benzidinblau selbst und alle Farbsalze aus Benzidinderivaten mit sekundärer Aminogruppe waren nicht in löslicher Form zu erhalten, trotzdem ziemlich umfassende Versuchsreihen durchgeführt wurden. Dagegen gelang es das Tetramethylbenzidiniumchlorid (III. $X^- = Cl^-$) zu isolieren und in alkoholischer Lösung auszumessen. Die Lösung zeigt eine kurzwellige, steil abfallende Bande mit λ_{max} . 472 $m\mu$. Bei ca. 650 $m\mu$ beginnt die langwellige Bande anzusteigen, welche sich weit ins Ultrarot erstreckt. Sie besitzt ein erstes Maximum bei 880 $m\mu$ und das Hauptmaximum bei 1010 $m\mu$. Das analoge Farbsalz aus Tetramethyl-p-phenylendiamin

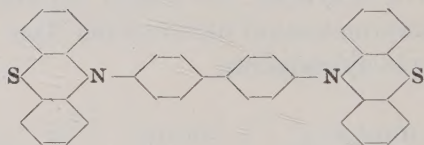


ist blau; das Asorptionsmaximum liegt bei rund 620 $m\mu$. 5) Im Farbsalz aus Tetramethylbenzidin hat also die Einschaltung eines Benzolrings den ungeheuren bathochromen Effekt von rund 390 $m\mu$ hervorgerufen. Dieser Befund ist sehr bemerkenswert und farbtheoretisch ausserordentlich bedeutungsvoll.

Beim Tetramethylbenzidiniumchlorid liegt ein Teil der langwelligen Bande noch im Sichtbaren, so dass hier noch nicht von einer Farbe zweiter Ordnung im Sinne Piccards gesprochen werden kann. Dagegen kann man das Orangegelb des Radikalsalzes aus Tetraphenylbenzidin (VII) als Farbe zweiter Ordnung bezeichnen. Die Lösung in Eisessig zeigt ein kurzwelliges Maximum bei 480 $m\mu$. Bei etwa 750 $m\mu$ fängt eine breite Bande langsam an aufzusteigen. Ihr Maximum wurde bei 1200 $m\mu$ im Beckman Modell DU gemessen. Es ist allerdings zu berücksichtigen, dass in diesem Gebiet die uns zur Verfügung stehende Photozelle über 1100 $m\mu$ nicht mehr zuverlässig arbeitete. Grosse Schwierigkeiten bereitete das Ausmessen des Radikalsalzes aus Tetrabiphenylbenzidin (VIII). Die roten Lösungen zersetzten sich innerhalb so kurzer Zeit, dass mit ein und derselben Probe

stets nur wenige Messpunkte genommen werden konnten. Es mussten mehrfach Lösungen gleicher Konzentration hergestellt und rasch ausgemessen werden. Infolgedessen gibt die Absorptionskurve nur ein angenähertes Bild. Die Ultrarotbande beginnt bei etwa $870\text{ m}\mu$, das Maximum wurde bei $1270\text{ m}\mu$ gemessen. Auch dieses Ergebnis ist aus dem erwähnten Grunde mehr als fragwürdig. Immerhin steht ausser Zweifel, dass wir es bei dem roten Radikalsalz VIII mit einem Rot zweiter Ordnung zu tun haben. Piccards Hypothese hat also in der Reihe der Benzidiniumsalze ihre Bestätigung gefunden.

In der Hoffnung zu beständigeren Radikalsalzen mit Farben zweiter Ordnung zu gelangen, versuchte ich die Synthese von Tetraanisylbenzidin. Durch Kondensation von Dianisylamin mit Jodbenzol erhielt ich das bisher unbekannte Dimethoxytriphenylamin, doch gelang die Oxydation zum Benzidinderivat nicht. Dagegen gelang die Synthese des 4,4'-Bis-thiodiphenylamin-diphenyls



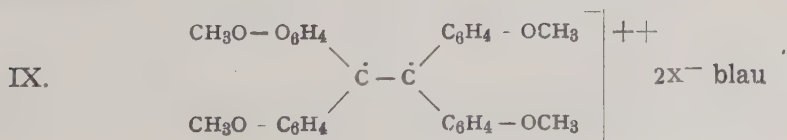
aus Thiodiphenylamin und 4,4'-Dijodbiphenol. Bei der üblichen vorsichtigen Oxydation (PbO_2 in Eisessig) wurde eine hellhimbeerrote Färbung beobachtet, die aber zu unbeständig war, um gemessen werden zu können.

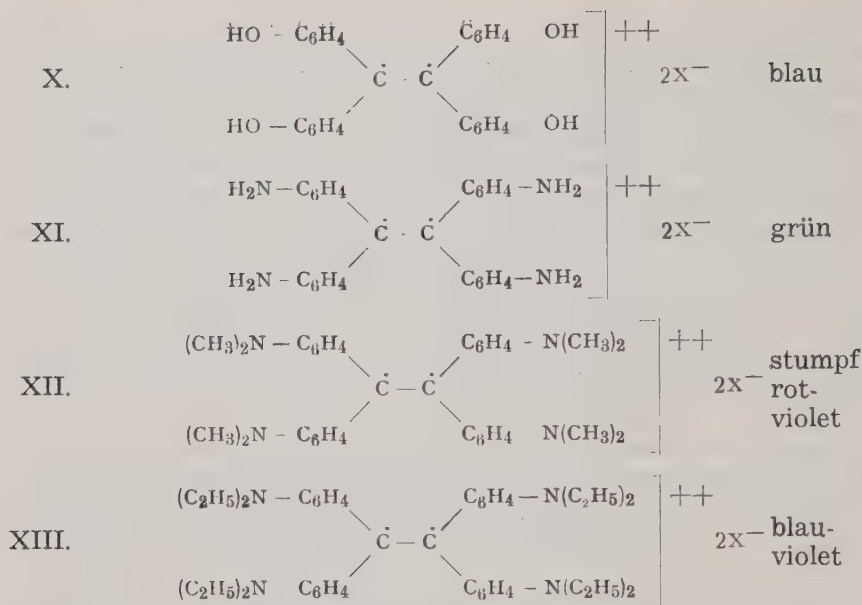
Piccard hatte die Vermutung ausgesprochen, dass das orange-farbene p-Nitrosotriphenylamin ebenfalls zu den Farbstoffen zweiter Ordnung gehöre. 6) Er hatte darauf hingewiesen, dass Nitrosodimethylanilin und p-Nitrosodiphenylamin gelbgrün seien, und da die Diphenylaminogruppe stärker bathochrom wirke als die Dimethylamino- bzw. Phenylaminogruppe, so müsse im Nitrosotriphenylamin die langwellige Bande, welche den Grünstich der beiden andern Nitrosokörper verursachte, ins Ultrarot verschoben sein. Für das Nitrosodiphenylamin glaubte seinerzeit Hartley 7) eine im Rot steil ansteigende Bande festgestellt zu haben, welche bis ins Ultrarot reichen sollte. Qualitative Messungen mit Lösungen der drei Nitrosokörpern, welche im kurzwelligen Maximum im Violett Transparenz von etwa 20-30% zeigten, ergaben nun überraschenderweise, dass die Messungen von Hartley im roten Gebiet nicht stimmten. Hartley hatte photo-

graphische Platten benutzt, die in diesem Gebiet gar nicht sensibilisiert waren. Die Lösung des Nitrosodimethylanilins und Nitrosodiphenylamins zeigten am roten Spektralende nur eine ganz schwache, flache Bande, und beim Nitrosotriphenylamin war bei der Lösung der genannten Konzentration eine Absorption kaum feststellbar. Quantitative Messungen mit Nitrosodimethylanilin und Nitrosodiphenylamin ergaben je eine starke Bande im Violett ($\log \epsilon$ 4,4 bei 420 m μ bzw. 4,43 bei 422 m μ) und eine schwache flache Bande im Rot, die eben bis an die Grenze des Ultrarot reicht ($\log \epsilon$ 1,57 bei 670 m μ bzw. 1,58 bei 686 m μ). Beim Nitrosotriphenylamin liegt das langwellige Maximum bei 700 m μ . Man darf also hier nicht von Farben zweiter Ordnung sprechen.

In der berechtigten Annahme, dass durch Verlängerung des konjugierten Systems um eine Doppelbindung die Absorption nach längeren Wellen verschoben werden muss, wurde das 4.4-Tetramethyldiaminostilben und Tetramethyldiaminotetraphenyläthylen hergestellt und vorsichtig der sauren Oxydation unterworfen. Es stand zu erwarten, dass die erhofften Radikalsalze bei längeren Wellen absorbieren würden als das Tetramethylbenzidiniumchlorid (III). In beiden Fällen wurden blaugrüne Lösungen erhalten, die jedoch keine Ultrarotabsorption aufweisen, sondern Maxima bei 615 m μ bzw. 620 m μ zeigten. Anscheinend finden bei der Oxydation Umlagerungen zu Farbsalzen statt, welche in die Reihe der Salze vom Typus des Michlerschen Hydrols gehören.

Wenn Piccard auch in der Reihe der Benzidiniumsalze mit seiner Hypothese im wesentlichen recht hat, so ist es doch nicht erwiesen, dass die zweite Bande immer etwa in Spektralbreitenabstand der ersten folgen müsse, d. h. dass auf Grün, Grüngelb, Gelb usw. sich anschliessen müssen. Es erscheint durchaus möglich, dass beim Verschwinden der langwelligen Bande eine zweite in kürzerem Abstand folgt, so dass auf Grün je nach der Lage der zweiten Bande irgend ein anderer Farbton als Gelb kommen kann. Vor längerer Zeit wurde von R. Wizinger, J. Fontaine und R. Knipp 8) folgende Farbsalzreihe beschrieben:





Während die Dimethylamino- und Diäthylaminogruppe bekanntlich stärker bathochrom wirken als die Aminogruppe, scheint hier das Umgekehrte einzutreten. Zur Aufklärung dieser Diskrepanz wurden die Farbsalze XI, XII und XIII erneut dargestellt und ausgemessen. Die Absorptionsspektren sind relativ kompliziert. Offensichtlich überlagern sich mehrere Banden, was ein Stumpfwerden der Farbtöne zur Folge hat. Farbsalz XI besitzt ausser einem Maximum bei 450 mμ ein zweites bei 500 mμ und eine breite, flache Bande, die vom Grün-gelb bis ins beginnende Ultrarot reicht. Einen ähnlichen Habitus weisen die Absorptionskurven von XII und XIII auf. Hier sind die breiten Banden weiter ins Ultrarot verschoben, d. h. auch hier haben die Dimethylamino- und die Diäthylaminogruppe stärker bathochrom gewirkt. Ferner ist somit bewiesen, dass auf Grün nicht unbedingt bei bathochromen Einflüssen Gelbgrün und Gelb folgen müssen, sondern, dass je nach der Art der Absorption im Sichtbaren ganz unerwartete Farbtöne auftreten können.

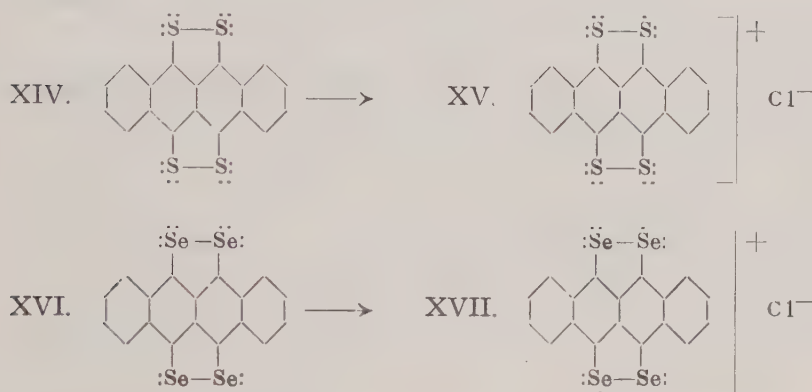
In diesem Zusammenhang wurde die Absorption von 56 Schwarzfarbstoffen ausgemessen. Es ergab sich überraschenderweise, dass von diesen nur 7 eine nennenswerte Absorption im Ultrarot besitzen*.

* Benzoschwarzbraun, Echtblauschwarz C, Schwarz B für Nitrolack, Viskoschwarz N, Jet-Schwarz G, Jet-Schwarz R, Nigrosin B.

Bei den andern ist bei Lösungen mit 20—30% Transparenz im Maximum die Absorption in der Regel im Gebiet zwischen 700 und 800 m μ wieder fast völlig abgeklungen. In hoher Konzentration und in Ausfärbungen, wo die Banden verbreitert sind, dürfte Absorption im nahen Ultrarot häufiger sein. Auch beim Nathtolgrün S wurde festgestellt, dass die Bande im Rot bis über 900 m μ reicht.

Beim Übergang des Benzidins und seiner Derivate in Radikalsalze tritt ein ganz ausserordentlich grosser bathochromer Effekt auf: Die Benzidine sind farblos, die Radikalsalze zeigen wie dargelegt zum Teil Maxima im Ultrarot.

Vor kurzer Zeit stellte Ch. Marschalk 9) die folgenden ausserordentlich interessanten Radikalsalze her:



Ausserdem beschrieb er noch gelbe Disalze. Da in der Benzidinreihe die Radikalsalzbildung so stark bathochrom wirkt, wurde vermutet, dass dies auch beim Übergang des Tetrathiotetracens XIV bzw. Tetraselenotetracens XVI in XV und XVII der Fall sein dürfte. XIV und XVI sind schon grün und so wurde angenommen, dass XV und XVII ein Rot bzw. ein Blau zweiter Ordnung sei. Eine Messung in wässriger Lösung an der Bolometer-Ultrarotapparatur des Physikalisch-chemischen Instituts der Universität Freiburg i. Br. ergab tatsächlich die Anwesenheit einer Ultrarotbande, doch war deren Verlauf nicht genau feststellbar, da sie von der HO-Bande des Wassers (λ_{max} ca 1.4 μ) auf breite Strecken verdeckt wurde. Ausserdem war die Löslichkeit in Wasser sehr gering. Etwas günstiger lagen die Verhältnisse beim Arbeiten mit schwerem Wasser (Norsk Hydro A.G., rund 99% D₂O). Die DO-Bande hat ihr Maximum bei rund 1,9 μ . Es mussten aber auch

hier sehr grosse Schichtdicken genommen werden und schon während der Messung treten Störungen auf infolge Wasseraufnahme aus der Luft. Noch ungünstiger lagen die Verhältnisse beim blauen Farbstoff XVII. Ein geeignetes organisches Lösungsmittel für diesen Farbstoff konnte nicht gefunden werden. Für das Rot XV wurde schliesslich im Methanol ein einigermassen brauchbares Lösungsmittel gefunden. Hier genügte eine Schichtdicke von 2 mm; so war es noch möglich mithilfe einer Küvette mit reinem Lösungsmittel den Einfluss der HO-Bande zu kompensieren. Es wurde tatsächlich eine starke Bande im Ultrarot, die erst bei 800 $m\mu$ steil ansteigt und bei rund 1060 $m\mu$ und 1260 $m\mu$ ausgeprägte Maxima aufweist, ermittelt. Somit zeigt Farbstoff XV wirklich ein Blaurot zweiter Ordnung. Es ist dies der erste einigermassen beständige Farbstoff dieser Art. Es dürfte bisher eine so langwelige Absorption noch bei keinem organischen Farbstoff nachgewiesen worden sein.

Für das Blau XV sowie für die erwähnten gelben Disalze steht ebenfalls Ultrarotabsorption, also Farbe zweiter Ordnung, zu erwarten.

EXPERIMENTELLER TEIL

Farbsalze aus Benzidin

1) Benzidinium-perjodid.

Nach M. Richter, Ber. **44**, 3466 (1911) aus den benzolischen Lösungen von Jod und Benzidin. Brauschwarzes Pulver. Infolge rascher Zersetzung der Lösungen (Chloroform, Essigester) Absorptionsmessung nicht möglich.

2) Benzidin + Kuprichlorid.

Ein blaues Benzidinsalz wurde nicht beobachtet (in Methanol).

3) Benzidin + Kupfersulfat.

Auch hier kein blaues Salz beobachtet (in Methanol).

4) Benzidinium-perchlorat.

Bei Zugabe von $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ zu einer Eisessiglösung von Benzidin und Natriumperchlorat, tiefblaues Pulver. Sedimentierte so rasch, dass zuverlässige Messung der Absorption unmöglich war. Versuche mit anderen Oxydationsmitteln (z. B. Bleitetraacetat) lieferten zu zersetzliche Produkte.

5) Diammenium-pikrat.

Nach J. Piccard, Ber. **46**, 1856 (1913). λ_{max} in Alkohol 358 m μ . Die Absorptionsbande deckt sich teilweise mit der Pikratbande.

Farbsalze aus Tetramethylbenzidin

Tetramethylbenzidin nach F. Ullmann, B. **37**, 29 (1904) mit einigen Verbesserungen.

1) Tetramethylbenzidiniumchlorid.

Aus vorigen nach R. Willstätter und L. Koch, B. **37**, 3761 (1904). Dunkelgrüne Nadeln. λ_{max} 472, 880, **1010** m μ in Alkohol. Nähere Angaben und Kurvenbild siehe unverkürzte Fassung. Tetramethylbenzidinium-perjodid, -bromid, -perchlorat waren zu unbeständig, um gemessen werden zu können.

2) Diammenium-sulfat.

Nach R. Wil'stätter und L. Koch, B. **37**, 3766 (1904). Rote Prismen. In Wasser löslich, gelb. $\lambda_{\max}$ 462 m μ (Lösung enthält stets etwas Monoammoniumpulver). In unverkürzter Fassung Absorptionskurve.

Farbensalze aus Diphenylbenzidin

Diphenylbenzidin, nach H. Wieland, B. **46**, 3300 (1913).

1) Diphenylbenzidinium-chlorid.

Nach F. Kehrmann und St. Micewiz, B. **45**, 2651 (1912). Dunkelgrünes Pulver. Sehr schwer löslich. Messung der Absorption nicht möglich.

2) Diphenylbenzidinium-perchlorat.

Oxydation mit FeCl_3 in Eisessig Gegenwart von Natriumperchlorat und Schwefelsäure. Dunkelgrüner, amorpher, völlig unlöslicher Niederschlag.

Oxydation mit Natriumbichromat liefert grüne, zersetzliche Flokken. Chromsäure bildet tiefblaues Diammoniumpulver, das sehr unbeständig ist.

Farbsalze aus Tetraphenylbenzidin

Tetraphenylbenzidin, nach H. Wieland, B. **46**, 3301 (1913), unter Einhaltung einiger zweckmässiger Abänderungen.

Tetraphenylbenzidinium-pikrat, nach J. Piccard, B. **46**, 1847 (1913). Absorptionsspektrum in Eisessig gemessen. Ausser $\lambda_{\max}$ 480 m μ ist auch im Ultrarot eine sehr breite Bande mit einem $\lambda_{\max}$ über 1200 m μ festgestellt. Da das Spektrophotometer in diesem Bereich nicht mehr zuverlässig arbeitete, kann keine genaue Angabe gemacht werden. Näheres siehe unverkürzte Fassung.

4.4-Dimethoxytriphenylamin

Aus Dimethoxytriphenylamin (H. Wieland, Ber. **41**, 3493, 1908) und Jodbenzol bei Gegenwart von K_2CO_3 und Cu-Pulver dargestellt. Farblose Schuppen vom Smp. 105-106°.

$\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{N}$	Ber.:	C 78.66	H 6.27	N 4.58%
	Gef.:	C 78.68	H 5.92	N 4.99%

Das Produkt konnte nicht zum Benzidinderivat oxydiert werden.

4.4-Bis-thiodiphenylamin-diphenyl

Aus Thiodiphenylamin und Dijodbenzol in üblicher Weise. Schöne farblose Kristalle vom Smp. 310,5-311,5°.

$C_{40}H_{32}S_2N_2$	Ber.:	C 78.80	H 4.41%
	Gef.:	C 78.95	H 4.42%

Bei Oxydation trat himbeerrote Färbung auf. Infolge der Unbeständigkeit war keine zuverlässige Ultrarot messung möglich.

Dibiphenylbenzidiniumsalz

Dibiphenylbenzidin, nach J. Piccard, Am.Soc. 48, 2878 (1926). Bei vorsichtiger Oxydation mit PbO_2 in Eisessig konnte nur für sehr kurze Zeit die orangegelbe Farbe des Radikalsalzes beobachtet werden. Messung des Spektrums daher nicht möglich.

Tetrabiphenylbenzidiniumsalz

Tetrabiphenylbenzidin und dessen Oxydation mit PbO_2 in Eisessig nach J. Piccard, Helv. 7, 798 (1924). Hellrosafärbung. Vorsicht, sonst Bildung des Diammeniumsalses. Das ziemlich unbeständige Radikalsalz zeigte λ_{max} über 1200 m μ . Genaue Lage im benutzten Spektrophotometer nicht erfassbar. Näheres siehe unverkürzte Fassung.

p-Nitroso-triphenylamin

Nach J. Piccard, B. 59, 1653 (1926). Im ultraroten Teil des Spektrums keine Absorption.

Tetramethyldiamino-tetraphenyläthylen

Nach R. Willstätter und M. Goldman, B. 39, 3768 (1908) mit einigen Verbesserungen. Blassgelbe alkoholische Lösung zeigt ein Maximum bei 353 m μ . Keine Absorption im Ultrarot.

Tetramethyldiamino-stilben

1) Aus p-Dimethylamino-p-aminostilben und Jodmethyl. Aus Benzol gelbe Nadeln. Smp. 250-251°.

$C_{18}H_{22}N_2$	Ber.:	C 81.20	H 8.27%
	Gef.:	C 81.41	H 8.12%

2) In der gleichen Weise aus p-p-Diamino-stilben durch vollständige Methylierung.

Die Ausgangsmaterialien nach O. Lückner, Diss. Bonn (1929).

Farbsalze aus Tetramethyldiamino-stilben

1) Jodid (Disalz).

In Chloroform mit Jod als Radikalsalz vom Zersetzungspunkt ca. 145° erhalten. In Lösungsmitteln auftretende Farbe von Fall zu Fall verschieden. In Nitromethan karminrote Farbe.

2) Bromid (Disalz).

In Chloroform mit Brom. Zersetzungspunkt ca. 137°. In Lösung sehr unbeständig. Karminrote Lösung in Nitromethan wird auf Zusatz des Stilbens grün. Hauptbande von ca. 570-650 m μ .

3) Perchlorat (Disalz).

In Eisessig mit Stilbenperchlorat erhalten. Rötlichschwarzes Pulver. In Nitromethan sehr kurzlebige, karminrote Färbung.

4) Monoperchlorat.

Mit Silberperchlorat (1:1) in Eisessig erhalten. Braunschwarzes Pulver, in Chloroform grün, keine einheitliche Verbindung. Im Spektrum zieht eine Bande bis 800 m μ ; das Hauptmaximum bei 615 m μ gemessen. Siehe hierzu unverkürzte Fassung.

Farbsalze aus Tetramethyldiamino-tetraphenyläthylen

1) Diperchlorat.

Mit Silberperchlorat rote metallisch grünglänzende Nadeln. In Wasser rote Lösung. $\lambda_{\max}$ rund 480 m μ .

2) Monoperchlorat.

Mit Silberperchlorat in Xylol grünes Pulver. In Alkohol grüne Lösung. $\lambda_{\max}$ rund 620 m μ (Kurve ähnlich der des Malachitgrüns).

A. Absorptionsverhältnis bei Farbsalzen aus Tetrakis-aminophenyl-äthylen

1) Eisenchloriddoppelsalz.

Aus Tetrakis-aminophenyläthylen mit Eisenchlorid in Methanol. Dunkelblaues Pulver. In Wasser mit stumpf grün löslich; über das ganze sichtbare Gebiet sich erstreckende Absorption; Maxima bei rund 440, 490, 620, dann flacher Verlauf bis ca. 720 m μ , dann lang absinkend.

2) Bromid.

Aus Tetrakis-aminophenyläthylen mit Bromdämpfen in Alkohol. Kurvenbild der wässrigen Lösung dem vorigen sehr ähnlich.

B. Absorptionsverhältnisse bei Farbsalzen aus Tetrakis-dimethylaminophenyl-äthylen

- 1) Eisenchloriddoppelsalz. Nach G. Läufer, Diss. Bonn (1938) aus Tetrakis-dimethylaminophenyläthylen mit Eisenchlorid in Methanol. In Wasser blauviolette Lösung; dem Absorptionskurvenverlauf zufolge kein einheitliches Präparat. Näheres siehe unverkürzte Fassung.
- 2) Bromid. Nach R. Wizinger u. J. Fontaine, B. **60**, 11, 1387 (1927). Aus obigem Äthylen mit Bromdämpfen in Alkohol. Alkoholische Lösung stumpf violett; über das ganze sichtbare Gebiet bis über 900 m μ sich erstreckende Absorptionsbande; Maxima bei ca. 485, 540 (flach), Minimum bei rund 580, dann breite Hauptbande mit $\lambda_{\max}$ ca. 680 u. 735 m μ (flach), dann langsam absinkend.

C. Absorptionsverhältnisse bei Farbsalzen aus Tetrakis-diäthylaminophenyl-äthylen

Tetrakis-diäthylaminophenyl-äthylen nach R. Knipp, Diss. Bonn 1931.

- 1) Zinkchloriddoppelsalz. Aus obigem Äthylen mit Eisen-3-chlorid in Eisessig und Umsatz mit ZnCl_2 in Wasser. Goldgrünviolette, glänzende Nadeln. Die Absorptionskurve der wässrigen Lösung zeigte einen ähnlichen Habitus wie diejenige des Bromid aus Tetrakis-dimethylaminophenyl-äthylen. Näheres hierzu siehe unverkürzte Fassung.
- 2) Bromid. Nach R. Knipp, Diss. Bonn 1931. Kurve zeigt gleichen Typus wie die des Chorzinkdoppelsalzes. Näheres siehe unverkürzte Fassung.

Absorptionsverhältnisse bei Schwarzfarbstoffen

Gemessen wurden 56 Schwarzfarbstoffe in wässrigen Lösungen mit Transparenzen von ca. 20-30% im Hauptmaximum. Verzeichnis siehe unverkürzte Fassung. Im Anhang Absorptionskurven der

7 Farbstoffe mit nennenswerter Ultrarotabsorption (Aufzählung siehe theoretischer Teil); ferner Absorptionskurve des Naphtolgrün B.

Radikalsalze der Tetracenreihe

Präparate zur Verfügung gestellt von Ch. Marschall. Absorptionskurven von Tetrathiotetracen in Chlorbenzol (grün), $\lambda_{\max}$ 472, 645, 700 m μ . Tetrathiotetracen-monochlorid in Methanol (blaurot) gemessen im Beckmanschen Spektrophotometer DU), $\lambda_{\max}$ 465, 573, 680 m μ (Kurvenverlauf im Ultrarot unbrauchbar). Desgleichen gemessen mit Bolometer-Spektroskop (Prof. Mecke, Freiburg i. Br.), Kurvenverlauf über 900 m μ : $\lambda_{\max}$ rund 1060 und 1260 m μ . Tetraselenotetracenmonochlorid (blau) wegen Schwerlöslichkeit nicht messbar.

L i t e r a t u r

- 1) J. Piccard, B. 46, 1843 (1913).
- 2) C. Wurster u. R. Sendtner, Ber. 12, 1803. — R. Willstätter u. J. Piccard, Ber. 41, 1458 (1908). — J. Piccard, Ann. 381, 351 (1911).
- 3) J. Piccard, Helv. VII, 789 (1924).
- 4) J. Piccard, Am. Soc. 48, 2352 (1926).
- 5) J. Piccard, Ann. 381, 351 (1911).
- 6) J. Piccard u. M. Kharash, Am. Soc. 40, 1074 (1918). — J. Piccard, B. 59, 1653 (1926).
- 7) W. N. Hartley, Soc. 85, 1014.
- 8) R. Wizinger u. J. Fontaine, B. 60, 1377 (1927). — J. Fontaine Diss. Bonn (1928). — R. Knipp, Diss. Bonn (1931).
- 9) Ch. Marschall, Bull. Soc. Chim. (5) 19, 147, 800 (1952).

Curriculum vitae

Ich, Necip Mahir Ertaman, wurde am 1. Oktober 1921 in Istanbul (Türkei) als Sohn des S. Faik Ertaman geboren. Nachdem ich in dieser Stadt die Primar- und Mittelschule besucht hatte, trat ich im Oktober 1938 in das Gymnasium (Işık Lisesi) ein, das ich nach Erlangung des Reifezeugnisses im Sommer 1942 verliess. Nachdem ich während einem Jahr an der Universität Istanbul immatrikuliert war, begab ich mich im November 1943 nach Deutschland, wo ich in Dresden die deutsche Sprache erlernte. Im März 1945 kam ich in die Schweiz und liess mich an der Universität Basel immatrikulieren. Nachdem ich meine Arbeiten in der anorganischen Abteilung unter Leitung von Herrn Prof. Dr. H. Erlenmeyer und in der organischen Abteilung unter Leitung von Herrn Prof. Dr. T. Reichstein mit Examen abgeschlossen hatte, begann ich im Oktober 1949 auf Veranlassung und unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. R. Wizinger die vorliegende Dissertation, die Ende Wintersemester 1951/52 ihren Abschluss fand. Die Teilexamina in physikalischer Chemie, Mineralogie und Hygiene-Bakteriologie legte ich bei den Herren Prof. W. Kuhn, M. Reinhard und J. Tomcsik ab.

